

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

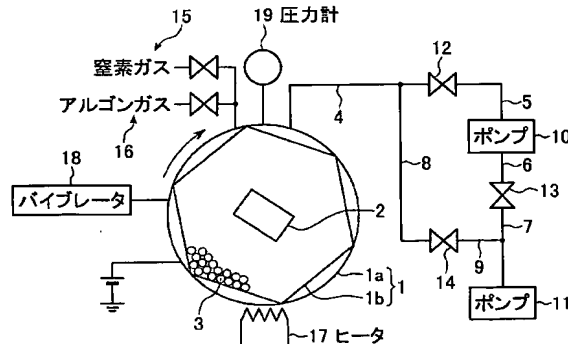
(10) 国際公開番号
WO 2004/059031 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/34, 14/00, B01J 3/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016244
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-374111
2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP
特願 2003-64695 2003 年 3 月 11 日 (11.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ユーテック (YOUTEC CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒270-0156
千葉県 流山市 西平井956番地の 1 Chiba (JP).
- (72) 出願人 および
(72) 発明者: 阿部 孝之 (ABE,Takayuki) [JP/JP]; 〒930-8555
富山県 富山市 五福3190 富山大学水素同位体科学研究
センター内 Toyama (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡辺 国昭
(WATANABE,Kuniaki) [JP/JP]; 〒930-8555 富山県 富
山市 五福3190 富山大学水素同位体科学研究セン
ター内 Toyama (JP). 本多 祐二 (HONDA,Yuuji) [JP/JP];
〒270-0156 千葉県 流山市 西平井956番地の 1 株式会
社ユーテック内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 柳瀬 睦肇, 外(YANASE,Mutsuyasu et al.); 〒
169-0075 東京都 新宿区 高田馬場1-20-10-203 進歩国
際特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: POLYGONAL BARREL SPATTERING DEVICE, POLYGONAL BARREL SPATTERING METHOD, COATED PAR-
TICLE FORMED BY THE DEVICE AND METHOD, MICROCAPSULE, AND METHOD OF MANUFACTURING THE MI-
CROCAPSULE

(54) 発明の名称: 多角バレルスパッタ装置、多角バレルスパッタ方法及びそれにより形成された被覆微粒子、マイ
クロカプセル及びその製造方法



10...PUMP
11...PUMP
19...PRESSURE GAUGE
18...VIBRATOR
17...HEATER
15...N₂ GAS
16...Ar GAS

(57) Abstract: A polygonal barrel sputtering device and a polygonal barrel sputtering method for applying superfine particles smaller in particle size than particles or thin-film on the surfaces of the particles, coated particles formed by the device and method, a micro capsule, and a method of manufacturing the microcapsule. The polygonal barrel sputtering method comprises the steps of storing the particles (3) in a vacuum container (1) with an inner part cross section of polygonal shape at a position generally parallel with a gravitational direction and performing sputtering while agitating or rotating the particles (3) in the vacuum container (1) by rotating the vacuum container (1) about a rotating axis positioned generally in a direction vertical to the cross section. Thus the superfine particles smaller in particle size than the particles or the thin-film can be applied onto the surfaces of the particles (3).

(57) 要約: 本発明は、微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆するための多角バレルスパッタ装置、多角バレルスパッタ方法及びそれにより形成された被覆微粒子、マイクロカプセル及びその製造方法に関する。本発

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明に係る多角パレルスパッタ方法は、重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器1内に微粒子3を收容し、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器1を回転させることにより該真空容器1内の微粒子3を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子3の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆するものである。

明 細 書

多角バレルスパッタ装置、多角バレルスパッタ方法及びそれにより形成された被覆微粒子、マイクロカプセル及びその製造方法

5

1. 技術分野

本発明は、微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆するための多角バレルスパッタ装置、多角バレルスパッタ方法及びそれにより形成された被覆微粒子、マイクロカプセル及びその製造方法に関する。

10

2. 背景技術

粉体は基礎的にも応用としても非常に魅力的な試料であり、現在様々な分野で利用されている。例えば粉体のきめの細かさを利用して、化粧品のファンデーションに使われたり、フェライトの微粒子は単一磁区を形成する為に磁気テープに塗布する磁性体として利用されている。また粉体の特性にその表面積の大きさがあるが、それを利用した微粒子触媒が作られてもいる。このように非常に可能性の大きい材料である為、更に粉体表面に機能性材料を修飾させ、高機能、新機能を発現させる新材料開発技術が求められている。

現在使われている例として、上述のフェライト微粒子の保磁力を大きくする目的でC₆₀膜で被覆することが挙げられる。しかしながら粉体表面に修飾する技術は、粉体の取扱が難しいことや個々の粉体微粒子全面を均一に修飾することが難しいことなどから、あまり開発が進んでいない。

現在利用されている方法は、置換めっき法、電解めっき法、化学蒸着法、真空蒸着法などが挙げられる。しかし、めっき法は毒性の強い廃液を処理する必要がある、環境に対する負荷が非常に大きい。化学蒸着法は物質によりプロセスが複雑になる為、使用条件が制限される。真空蒸着法はすべての面を均一に成膜することが難しい。このように現在までの粉体修飾法ではデザインした粉体材料が作れない。

本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、めっき法のように廃液の処理が必要なく、環境に対する負荷が小さい多角バレルスパッタ装置、多角バレルスパッタ方法及びそれにより形成された被覆微粒子、マイクロカプセル及びその製造方法を提供することにある。

5

3. 発明の開示

上記課題を解決するため、物理蒸着法の一つであるスパッタリング法に注目した。この方法も粉体全体に均一に微粒子を被覆することが難しいが、担体を選ばない、金属から無機物までを粉体表面に修飾できる、環境負荷が小さい、等々の理由から非常に汎用性が高いと考えられる。そこで、今回我々は多角バレルスパッタリング法を発明した。この方法は粉体の入っている多角バレルを回転させることで粉体を攪拌あるいは回転させ、粉体表面を均一に修飾する方法である。

以下、具体的に説明する。

15 本発明に係る多角バレルスパッタ装置は、微粒子を収容する真空容器であって重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器と、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させる回転機構と、前記真空容器内に配置されたスパッタリングターゲットと、を具備し、前記回転機構を用いて前記真空容器を回転させることにより該真空容器
20 内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする。

上記多角バレルスパッタ装置によれば、重力方向に対して略平行な断面に対して略垂直方向（即ち、ほぼ水平方向）を回転軸として真空容器自体を回
25 転させることで微粒子自体を回転させ攪拌でき、更に真空容器の内部の断面形状を多角形とすることにより、微粒子を重力により定期的に落下させることが可能となる。このため、攪拌効率を飛躍的に向上させることができ、微粒子を扱う時にしばしば問題となる水分や静電気力による微粒子の凝集を防

ることができる。つまり回転により攪拌と、凝集した微粒子の粉碎を同時かつ効果的に行うことができる。したがって、粒径の非常に小さい微粒子に該微粒子より粒径が更に小さい超微粒子又は薄膜を被覆することが可能となる。また、めっき法のように廃液の処理が必要なく、環境に対する負荷も小さい。

- 5 また、本発明に係る多角バレルスパッタ装置においては、前記真空容器に振動を加えるバイブレータをさらに具備することも可能である。これにより、微粒子を扱う時に問題となる凝集をより効果的に防ぐことが可能となる。

- 10 また、本発明に係る多角バレルスパッタ装置においては、前記真空容器内の微粒子を加熱するためのヒータをさらに具備することも可能である。例えば、真空容器の内部を真空にする際、ヒータで真空容器を加熱することにより、該真空容器内及び微粒子表面に吸着した水分を気化させ排気することができる。したがって、微粒子を扱う時に問題となる水を真空容器内から除去することができるため、微粒子の凝集をより効果的に防ぐことができる。

- 15 また、本発明に係る多角バレルスパッタ装置においては、前記真空容器内に收容された棒状部材をさらに具備し、前記棒状部材は、前記真空容器を回転させた際に微粒子に振動を与えて攪拌あるいは回転を促進することも可能である。また棒状部材は微粒子凝集体の機械的粉碎にも効果的である。ここでの棒状部材は、微粒子に振動を与えるものであれば種々のものを用いることが可能であり、ネジも含まれる。

- 20 本発明に係る多角バレルスパッタ方法は、重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器内に微粒子を收容し、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆すること
25 を特徴とする。

上記多角バレルスパッタ方法によれば、重力方向に対して略平行な断面に対して略垂直方向（即ち、ほぼ水平方向）を回転軸として真空容器自体を回転させることで微粒子を攪拌あるいは回転させ、更に真空容器の内部の断面

形状を多角形とすることにより、微粒子を重力により定期的に落下させることができる。このため、攪拌効率を飛躍的に向上させることができ、微粒子を扱う時にしばしば問題となる水分や静電気力による微粒子の凝集を防ぐことができる。つまり回転により攪拌と、凝集した微粒子の粉碎を同時かつ効果的に行うことができる。したがって、粒径の非常に小さい微粒子に該微粒子より粒径が更に小さい超微粒子又は薄膜を被覆することが可能となる。また、めっき法のように廃液の処理が必要なく、環境に対する負荷も小さい。

5 本発明に係る多角バレルスパッタ方法は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、前記微粒子に振動を加えると共に前記断面
10 に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする。

本発明に係る多角バレルスパッタ方法は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、前記真空容器を加熱すると共に前記断面に
15 対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする。

20 本発明に係る被覆微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする。

25 本発明に係る被覆微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小

さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする。

本発明に係る被覆微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする。

また、本発明に係る被覆微粒子においては、前記超微粒子又は薄膜は、高分子材料、無機材料、金属材料、合金材料及び炭素材料のうちのいずれか一の材料からなることも可能である。例えば、フラーレン、ナノチューブ、ダイヤモンド、活性炭を代表とする炭素材料を用いることも可能である。

また、本発明に係る被覆微粒子においては、前記微粒子がセラミックスからなり、前記超微粒子又は薄膜が触媒性物質、電気化学触媒性物質、光機能性物質、磁気機能性物質及び電気・電子機能性物質のうちのいずれか一の物質からなることも可能である。前記光機能性物質には例えば化粧品、塗料等が含まれる。

また、例えば、 Al_2O_3 粉末にPt又はPdを被覆した場合、Ptバルク又はPdバルクと同等の触媒特性や電極特性を有する被覆微粒子とすることができる。

また、本発明に係る被覆微粒子においては、前記微粒子が高分子材料、有機材料、金属材料、無機材料及び炭素材料のうちのいずれか一の材料からなることも可能である。

なお、前記微粒子の粒径は $5\mu m$ 以下であることが好ましいが、勿論、粒径が $5\mu m$ 以上の微粒子にも本発明を適用することが可能である。

また、例えば、高分子粉末にPtを被覆した場合、高分子粉末に導電性を与えることができる。また、被覆微粒子は液晶表示パネルに使用する導電性スペーサーに適用することも可能である。

本発明に係るマイクロカプセルの製造方法は、重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器内に微粒子を収容し、前記断面に対

して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くこ

5 とを特徴とする。

なお、微粒子を取り除く際は、溶解、気化等の方法を利用することが好ましい。

本発明に係るマイクロカプセルの製造方法は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、前記微粒子に振動を加えると共に前記
10 断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くことを特徴とする。

15 本発明に係るマイクロカプセルの製造方法は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、前記真空容器を加熱すると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行う
20 ことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くことを特徴とする。

本発明に係るマイクロカプセルは、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行う
25 ことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とする。

本発明に係るマイクロカプセルは、内部の断面形状が多角形を有する真空

容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とする。

本発明に係るマイクロカプセルは、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とする。

以上説明したように本発明によれば、めっき法のように廃液の処理が必要なく、環境に対する負荷が小さい多角バレルスパッタ装置、多角バレルスパッタ方法及びそれにより形成された被覆微粒子、マイクロカプセル及びその製造方法を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る実施の形態による多角バレルスパッタ装置の概略を示す構成図である。

図2(A)は、スパッタリング前の微粒子(粉体試料)とスパッタリング後の被覆微粒子を示す写真であり、図2(B)は、スパッタリング前の微粒子(粉体試料)とスパッタリング後の被覆微粒子を光学顕微鏡で撮影した写真である。

図3(A)は、Pt被覆した Al_2O_3 微粒子のSEM写真(倍率500倍)であり、図3(B)は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、図3(C)は、EDSによるPtの元素マッピングを示す図である。

図4(A)は、Pt被覆した Al_2O_3 微粒子のSEM写真(倍率5000倍)であり、図4(B)は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、

図 4 (C) は、EDS による Pt の元素マッピングを示す図である。

図 5 (A) は、1 N、 H_2SO_4 における Pt 被覆した Al_2O_3 微粒子の電流・電位曲線を示す図であり、図 5 (B) は、1φ の Pt ディスク電極の同一溶液中での CV を示す図である。

5

5. 発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図 1 は、本発明に係る実施の形態による多角バレルスパッタ装置の概略を示す構成図である。この多角バレルスパッタ装置は、微粒子（粉体）の表面
10 に、該微粒子より粒径の小さい超微粒子（ここでの超微粒子とは微粒子より粒径の小さい微粒子をいう）又は薄膜を被覆させるための装置である。

多角バレルスパッタ装置は、微粒子（粉体試料）3 に超微粒子又は薄膜を被覆させる真空容器 1 を有しており、この真空容器 1 は直径 200 mm の円筒部 1 a とその内部に設置された断面が六角形のバレル（六角型バレル）1 b
15 とを備えている。ここで示す断面は、重力方向に対して略平行な断面である。なお、本実施の形態では、六角形のバレル 1 b を用いているが、これに限定されるものではなく、六角形以外の多角形のバレルを用いることも可能である。

真空容器 1 には回転機構（図示せず）が設けられており、この回転機構により六角型バレル 1 b を矢印のように回転させることで該六角型バレル 1 b
20 内の微粒子（粉体試料）3 を攪拌あるいは回転させながら被覆処理を行うものである。前記回転機構により六角型バレルを回転させる際の回転軸は、ほぼ水平方向（重力方向に対して垂直方向）に平行な軸である。また、真空容器 1 内には円筒の中心軸上に Pt からなるスパッタリングターゲット 2 が配
25 置されており、このターゲット 2 は角度を自由に変えられるように構成されている。これにより、六角型バレル 1 b を回転させながら被覆処理を行う時、ターゲット 2 を粉体試料 3 の位置する方向に向けることができ、それによってスパッタ効率を上げることが可能となる。なお、本実施の形態では、Pt

ターゲットを用いているが、Pt以外の材料（例えばPd、Ni等）を微粒子に被覆することも可能であり、その場合は被覆する材料からなるターゲットを用いることとなる。

真空容器1には配管4の一端が接続されており、この配管4の他端には第1バルブ12の一方側が接続されている。第1バルブ12の他方側は配管5の一端が接続されており、配管5の他端はターボ分子ポンプ（TMP）10の吸気側に接続されている。ターボ分子ポンプ10の排気側は配管6の一端に接続されており、配管6の他端は第2バルブ13の一方側に接続されている。第2バルブ13の他方側は配管7の一端に接続されており、配管7の他端はポンプ（RP）11に接続されている。また、配管4は配管8の一端に接続されており、配管8の他端は第3バルブ14の一方側に接続されている。第3バルブ14の他方側は配管9の一端に接続されており、配管9の他端は配管7に接続されている。

本装置は、真空容器1内の粉体試料3を加熱するためのヒータ17を備えている。また、本装置は、真空容器1内の粉体試料3に振動を加えるためのバイブレータ18を備えている。また、本装置は、真空容器1の内部圧力を測定する圧力計19を備えている。また、本装置は、真空容器1内に窒素ガスを導入する窒素ガス導入機構15を備えていると共に真空容器1内にアルゴンガスを導入するアルゴンガス導入機構16を備えている。また、本装置は、ターゲット2と六角型バレル1bとの間に高周波を印加する高周波印加機構（図示せず）を備えている。

次に、上記多角バレルスパッタ装置を用いて微粒子3に超微粒子又は薄膜を被覆する多角バレルスパッタ方法について説明する。

まず、六角型バレル1b内に約6グラムの粉体試料3を導入する。この粉体試料3としては120 meshの大きさの α -Al₂O₃（ニラコ、純度99.9%）粉体を用いた。また、ターゲット2にはPtを用いた。なお、本実施の形態では、Al₂O₃粉体を用いているが、これに限定されるものではなく、他の材料からなる粉体を用いることも可能である。本多角バレルスパッタ方法を用

いれば、幅広い材料粉体に超微粒子又は薄膜を被覆することが可能である。

次いで、ターボ分子ポンプ 10 を用いて六角型バレル 1 b 内に高真空状態を作り、ヒータ 17 で六角型バレルを 200℃まで加熱しながら、六角型バレル内を 5×10^{-4} Pa に減圧した。その後、アルゴンガス供給機構 16 又は窒素ガス供給機構 15 によりアルゴン又は窒素などの不活性ガスを六角型バレル 1 b 内に導入する。この際の六角型バレル内の圧力は 2 Pa 程度である。場合によっては酸素と水素の混合ガスを六角型バレル 1 b 内に導入しても良い。そして、回転機構により六角型バレル 1 b を 100 W で 30 分間、20 rpm で回転させることで、六角型バレル 1 b 内の粉体試料 3 を回転させ、攪拌させる。その際、ターゲットは粉体試料の位置する方向に向けられる。その後、高周波印加機構によりターゲット 2 と六角型バレル 1 b との間に高周波を印加することで、粉体試料 3 の表面に Pt をスパッタリングする。このようにして微粒子 3 の表面に超微粒子又は薄膜を被覆することができる。

上記実施の形態によれば、六角型バレル自体を回転させることで粉体自体を回転させ攪拌でき、更にバレルを六角型とすることにより、粉体を重力により定期的に落下させることができる。このため、攪拌効率を飛躍的に向上させることができ、粉体を扱う時にしばしば問題となる水分や静電気力による粉体の凝集を防ぐことができる。つまり回転により攪拌と、凝集した粉体の粉碎を同時かつ効果的に行うことができる。したがって、粒径の非常に小さい微粒子に該微粒子より粒径が更に小さい超微粒子又は薄膜を被覆することが可能となる。具体的には、粒径が 5 μ m 以下の微粒子に超微粒子又は薄膜を被覆することが可能となる。

また、本実施の形態では、真空容器 1 の外側にヒータ 17 を取り付けており、このヒータ 17 により六角型バレル 1 b を 200℃まで加熱することができる。このため、真空容器 1 の内部を真空にする際、ヒータ 17 で六角型バレルを加熱することにより、該六角型バレル内の水分を気化させ排気することができる。したがって、粉体を扱う時に問題となる水を六角型バレル内から除去することができるため、粉体の凝集をより効果的に防ぐことができ

る。

また、本実施の形態では、真空容器 1 の外側にバイブレータ 18 を取り付けており、このバイブレータ 18 により六角型バレル内の粉体 3 に振動を加えることができる。これにより、粉体を扱う時に問題となる凝集をより効果的に防ぐことが可能となる。

また、本実施の形態では、多角バレルスパッタ方法により粉体試料 3 の表面に微粒子を被覆しているため、従来技術のめっき法のように廃液の処理が必要なく、環境に対する負荷も小さくできるという利点がある。

尚、上記実施の形態では、バイブレータ 18 により六角型バレル内の粉体 3 に振動を加えているが、バイブレータ 18 の代わりに、又は、バイブレータ 18 に加えて、六角型バレル内に棒状部材を収容した状態で該六角型バレルを回転させることにより、粉体 3 に振動を加えることも可能である。これにより、粉体を扱う時に問題となる凝集をより効果的に防ぐことが可能となる。

次に、上記多角バレルスパッタ方法により Al_2O_3 粉体表面に Pt の超微粒子を修飾した試料（被覆微粒子）の電子顕微鏡観察の結果及び電気化学的挙動について説明する。

図 2（A）は、スパッタリング前の微粒子（粉体試料）とスパッタリング後の被覆微粒子を示す写真である。

図 2（A）に示すように、スパッタリング前の Al_2O_3 粉体は白く透明感があるが、スパッタリング後の被覆微粒子は明らかに金属光沢を有していることがわかる。また、スパッタリング後の被覆微粒子には白色の粒子が認められないことから、全ての粒子にほぼ均一な Pt が被覆していると考えられる。

図 2（B）は、スパッタリング前の微粒子（粉体試料）とスパッタリング後の被覆微粒子を光学顕微鏡で撮影した写真である。

両者とも光沢のある平面とエッジがある粒子である。図 2（B）中の左のスパッタリング前の粒子は透明であるのに対し、図 2（B）中の右のスパッ

タリング後の粒子は、全面に金属光沢が確認される。さらに粒子の隅々まで一様に金属光沢をていし、粉体表面（微粒子表面）に均一な膜が形成されているように見える。

そこで被覆したPtの形態を調べる為に粉体表面をSEM(倍率500倍)により観察した。この観察結果を図3に示す。

図3(A)は、Pt被覆した Al_2O_3 微粒子のSEM写真(倍率500倍)である。図3(A)において、粒子は四角柱で平坦な面と鋭角なエッジからなっている。ただ断面には一部凹凸が認められる。

Pt被覆した Al_2O_3 微粒子をEDSにより元素分析した。この分析結果を図3(B)、(C)に示す。図3(B)は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、図3(C)は、EDSによるPtの元素マッピングを示す図である。図3(B)、(C)において、元素の表面濃度は青色と白色の濃さで表されている。

図3(B)によれば、Al元素は粒子全体にわたって均一に分布していることが分かる。なお、粒子側面のAl元素の濃度が薄いのは、面が傾いている為であると推測される。一方、図3(C)によれば、Pt元素はAl元素ほど濃くはないが、やはり粒子全体に均一に検出されている。

さらに粒子表面上に被覆したPtの形態を詳しく調べる為に、更に高倍率(5000倍)で試料表面を観察した。この観察結果を図4に示す。

図4(A)は、Pt被覆した Al_2O_3 微粒子のSEM写真(倍率5000倍)である。図4(A)のSEM写真において左側のコントラストの明るい方が粒子表面である。写真より粒子の表面は極めて平坦であることがわかる。なお、直径 $1\mu m$ 以下の微粒子が表面に数個認められるが、これについては後述する。

Pt被覆した Al_2O_3 微粒子をEDSにより元素分析した。この分析結果を図4(B)、(C)に示す。図4(B)は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、図4(C)は、EDSによるPtの元素マッピングを示す図である。

図4 (B) によれば、A 1 は粒子表面の形状と同じ様に均一に分布していることがわかる。図4 (C) によれば、P t はA 1 に比べると色が薄いものの、粒子表面に均一に分布しているといえる。また粒子のエッジ部分の先端までP t が被覆されていることがわかる。

- 5 以上の結果より粉体表面に修飾したP t は島状ではなく膜として粉体表面を被覆されていることが明らかとなった。なお前述した表面に存在する微粒子について、スポットによる元素分析の結果P t やA 1 ではないことから、電子顕微鏡試料調製の過程で混入した塵であると推測される。この結果は調製した他の幾つかの粒子を観察しても同様の結果を得ており、粉体の全粒子
10 が均一なP t 膜で覆われたと言える。

次に被覆されたP t 被膜の電気化学特性を調べる為に、サイクリックボルタンメトリーCVの測定を行った。このCVの測定は、対極にP t 線、参照極に飽和カロメル電極を用い、1 N硫酸(H_2SO_4) 中で3 間極系により行った。動作極は以下の様に作製した。

- 15 まずスパッタリング法で調製した粉体をカーボンフェルト上に置き、ろ紙を重ねた。それを対極と一緒にアクリル板で挟み、端子としてカーボンシートをカーボンフェルトの先端に重ねて挟んだ。その後、一端を硫酸に接触させて測定した。ポテンショスタットには SEIKO EG&G Instruments の Model263A を使用した。電位走査速度は 20 mV/sec、初期電位は開路電位に取り、
20 -240 mV から 1200 mV の間で測定を行った。

CVの測定結果を図5 (A) に示す。図5 (A) は、1 N、 H_2SO_4 におけるP t 被覆した Al_2O_3 微粒子の電流・電位曲線を示す図である。なお、比較のために 1 ϕ のP t ディスク電極の同一溶液中でのCVを図5 (B) に示した。

- 25 両者のCV共に水素吸着・脱着に伴うピークが- 5 0 mV 及び- 1 5 0 mV vs SCE 付近に認められる。更に水素発生に起因するカソード電流の増加が- 2 5 0 mV 付近に認められる。さらに酸素発生に起因するアノード電流の立ち上がりが+ 1 1 0 0 mV 付近から認められると共に、

Pt表面に生成したPtOの還元に基づくピークが+500mVに見られる。以上の結果より、今回調製したAl₂O₃上のPt被膜は、バルクPtと同等な電気化学特性を有することが確認された。

以上の事から、前記多角バレルスパッタ装置を用いることで、Al₂O₃粒子表面に均一なPt膜を作成することが可能となり、また被覆したPtの電気化学特性はバルクPtと同等であり、前記多角バレルスパッタ装置は他の無機粒子、高分子粒体、さらにはイオン結晶等の表面被覆法（表面修飾法）として極めて有用であることが確認された。

次に、本発明の実施の形態によるマイクロカプセルについて説明する。このマイクロカプセルは、医薬としてのドラッグデリバリーに利用できるものである。

図1に示す多角バレルスパッタ装置を用いて、前記多角バレルスパッタ方法により微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させる。この際、超微粒子又は薄膜の材料はマイクロカプセルとして使用する場合に適したものをを用いる。

この後、前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている微粒子を溶解、気化等を利用して取り除く。これにより、被覆した超微粒子又は薄膜の内部を中空とすることができる。従って、被覆した微粒子又は薄膜からなるマイクロカプセルを調製することができる。

尚、本発明は上記実施の形態に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することが可能である。例えば、微粒子に薄膜を成膜する成膜条件を適宜変更することも可能である。また、前記超微粒子又は薄膜の材料としては、高分子材料、無機材料、金属材料、合金材料又は炭素材料を用いることも可能である。また、前記微粒子がセラミックスからなる場合、前記超微粒子又は薄膜の材料として触媒性物質、電気化学触媒性物質、光機能性物質（化粧品、塗料等を含む）、磁気機能性物質又は電気・電子機能性物質を用いることも可能である。また、前記微粒子の材料としては高分子材料、有機材料、金属材料、無機材料又は炭素材料を用いることも可能であ

る。

請 求 の 範 囲

1. 微粒子を収容する真空容器であって重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器と、

前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させる回

5 転機構と、

前記真空容器内に配置されたスパッタリングターゲットと、

を具備し、

前記回転機構を用いて前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微
10 粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする多角バレルスパッタ装置。

2. 前記真空容器に振動を加えるバイブレータをさらに具備することを特徴とする請求項 1 に記載の多角バレルスパッタ装置。

3. 前記真空容器内の微粒子を加熱するためのヒータをさらに具備すること
15 を特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多角バレルスパッタ装置。

4. 前記真空容器内に収容された棒状部材をさらに具備し、前記棒状部材は、前記真空容器を回転させた際に微粒子に振動を与えて攪拌あるいは回転を促進するものであることを特徴とする請求項 1～3 のうちのいずれか一項に記載の多角バレルスパッタ装置。

20 5. 重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器内に微粒子を収容し、

前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は

25 薄膜を被覆することを特徴とする多角バレルスパッタ方法。

6. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、

前記微粒子に振動を加えると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌ある

いは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする多角バレルスパッタ方法。

7. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、

- 5 前記真空容器を加熱すると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする多角バレルスパッタ方法。

- 10 8. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする被覆微粒子。

- 15 9. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする被覆微粒子。

- 20 10. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器を加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする被覆微粒子。

- 25 11. 前記超微粒子又は薄膜は、高分子材料、無機材料、金属材料、合金材料及び炭素材料のうちのいずれか一の材料からなることを特徴とする請求項8～10のうちのいずれか一項に記載の被覆微粒子。

12. 前記微粒子がセラミックスからなり、前記超微粒子又は薄膜が触媒性

物質、電気化学触媒性物質、光機能性物質、磁気機能性物質及び電気・電子機能性物質のうちのいずれか一の物質からなることを特徴とする請求項 8 ～ 10 のうちのいずれか一項に記載の被覆微粒子。

13. 前記微粒子が高分子材料、有機材料、金属材料、無機材料及び炭素材料のうちのいずれか一の材料からなることを特徴とする請求項 8 ～ 10 のうちのいずれか一項に記載の被覆微粒子。

14. 重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器内に微粒子を収容し、

前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、

前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くことを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

15 15. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、

前記微粒子に振動を加えると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、

20 前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くことを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

16. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、

前記真空容器を加熱すると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、

前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くことを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

1 7. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微
5 粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とするマイクロカプセル。

1 8. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行
10 うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とするマイクロカプセル。

1 9. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器を加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、
15 該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とするマイクロカプセル。

図1

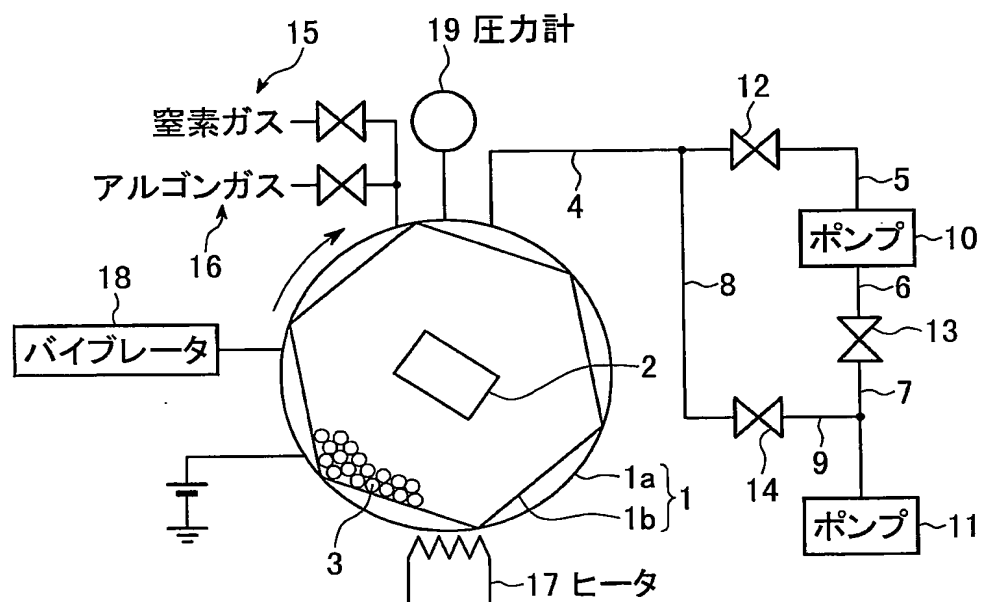
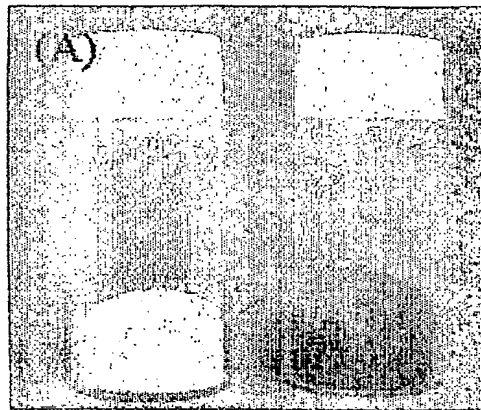


図 2

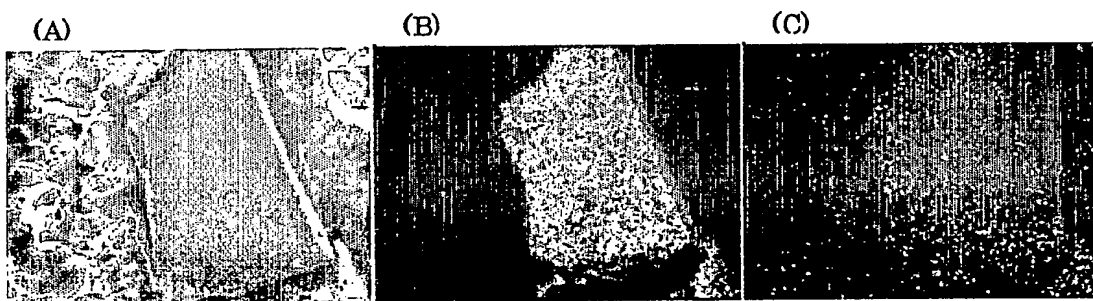


(B)



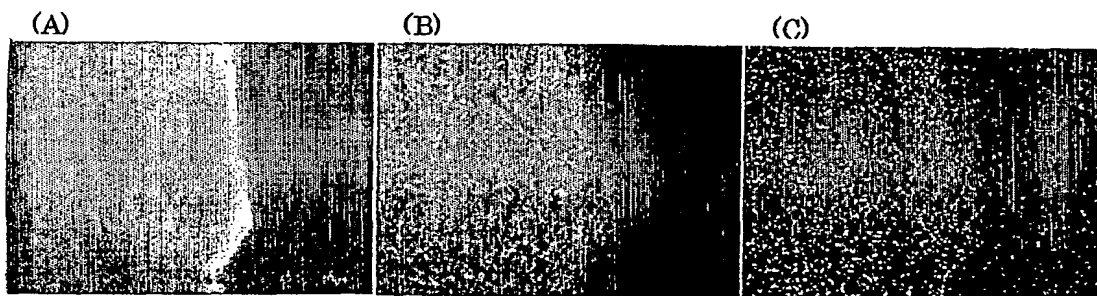
BEST AVAILABLE COPY

図 3



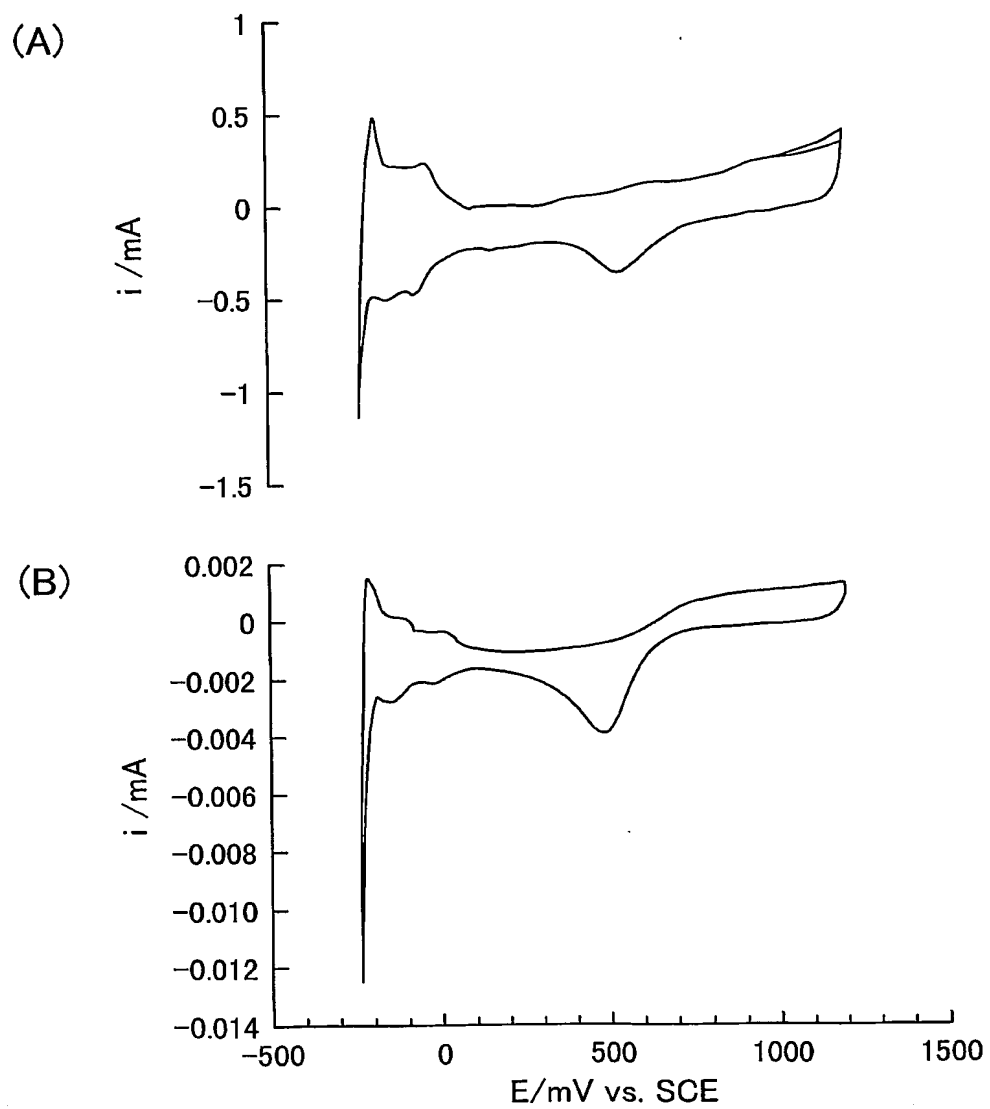
BEST AVAILABLE COPY

図 4



BEST AVAILABLE COPY

図5



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C14/34, C23C14/00, B01J3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C14/34, C23C14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-207261 A (松下電工株式会社) 2001. 07. 31, [0019]段落, 図3, (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 05-271920 A (日新製鋼株式会社) 1993. 10. 19, 全文, 図3, (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 05-271921 A (日新製鋼株式会社) 1993. 10. 19, 全文, 図3, (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.04.2004

国際調査報告の発送日

20.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 直裕

4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 61-030663 A (工業技術院長) 1986. 02. 12, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	2
Y	JP 2000-109969 A (科学技術庁金属材料技術研究所長) 2000. 04. 18, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	2
Y	日本国実用新案登録出願63-92407号(日本国実用新案登録出願公開2-14360号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (日新製鋼株式会社) 1990. 01. 29, 第4頁第1行~第4行, (ファミリーなし)	3, 7, 10
A	JP 56-041375 A (松下電器産業株式会社) 1981. 04. 18, 全文, (ファミリーなし)	1-19